

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(2)

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. November 2001 (22.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/87998 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 20/54,  
C08J 7/18, C08L 33/14, C09D 133/14, 5/14, A01N 33/02,  
37/18, C02F 1/50

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/04640

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. April 2001 (25.04.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 24 270.7 17. Mai 2000 (17.05.2000) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

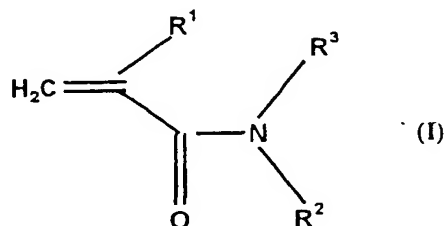
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OTTERSACH, Peter [DE/DE]; Zum Beuel 14, 51570 Windeck (DE). SOSNA, Friedrich [DE/DE]; Holunderweg 4, 46286 Dorsten (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; Intellectual Property Management, Patente-Marken, Bau 1042 - PB 15, 45764 Marl (DE).

(54) Title: ANTIMICROBIAL POLYMERS AND POLYMER BLENDS MADE OF POLYMER ALKYL ACRYLAMIDES

(54) Bezeichnung: ANTIMIKROBIELLE POLYMERE UND POLYMERBLENDS AUS POLYMEREN ALKYLACRYLAMIDEN



(57) Abstract: The invention relates to antimicrobial polymers or polymer blends thereof which can be obtained by polymerising a monomer of formula (I) wherein  $R^1 = -H$  or  $CH_3$ ,  $R_2 = H$ , a branched or unbranched aliphatic hydrocarbon radical with 1 - 10 carbon atoms and  $R^3 = H$ , a branched or unbranched aliphatic hydrocarbon radical with 1 - 10 carbon atoms, and optionally mixing the product thereof with at least one other polymer. The antimicrobial polymers or polymer blends can be used as a coating for substrates in lacquers or protective paints.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft antimikrobielle Polymere oder deren Polymerblends, die durch Polymerisation eines Monomeren der Formel (I) mit  $R^1 = -H$  oder  $-CH_3$ ,  $R_2 = H$ , verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und  $R^3 = H$ , verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und ggf. nachfolgende Vermischung mit mindestens einem weiteren Polymeren hergestellt werden. Die antimikrobiellen Polymere oder Polymerblends können als mikrobizide Beschichtung von Substraten sowie in Lacken oder Schutzanstrichen verwendet werden.

WO 01/87998 A2

**Antimikrobielle Polymere und Polymerblends aus polymeren Alkylacrylamiden**

Die Erfindung betrifft antimikrobielle Polymere aus Alkylacrylamiden. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung und Verwendung dieser antimikrobiellen Polymere,  
5 insbesondere in Polymerblends.

Besiedlungen und Ausbreitungen von Bakterien auf Oberflächen von Rohrleitungen, Behältern oder Verpackungen sind im hohen Maße unerwünscht. Es bilden sich häufig Schleimschichten, die Mikrobenpopulationen extrem ansteigen lassen, die Wasser-, Getränke- und  
10 Lebensmittelqualitäten nachhaltig beeinträchtigen und sogar zum Verderben der Ware sowie zur gesundheitlichen Schädigung der Verbraucher führen können.

Aus allen Lebensbereichen, in denen Hygiene von Bedeutung ist, sind Bakterien fernzuhalten. Davon betroffen sind Textilien für den direkten Körperkontakt, insbesondere für den Intimbereich und für die Kranken- und Altenpflege. Außerdem sind Bakterien fernzuhalten von Möbel- und Geräteoberflächen in Pflegestationen, insbesondere im Bereich der Intensivpflege und der Kleinstkinder-Pflege, in Krankenhäusern, insbesondere in Räumen für medizinische Eingriffe und in Isolierstationen für kritische Infektionsfälle sowie in Toiletten.

Gegenwärtig werden Geräte, Oberflächen von Möbeln und Textilien gegen Bakterien im Bedarfsfall oder auch vorsorglich mit Chemikalien oder deren Lösungen sowie Mischungen behandelt, die als Desinfektionsmittel mehr oder weniger breit und massiv antimikrobiell wirken. Solche chemischen Mittel wirken unspezifisch, sind häufig selbst toxisch oder reizend oder bilden gesundheitlich bedenkliche Abbauprodukte. Häufig zeigen sich auch Unverträglichkeiten  
25 bei entsprechend sensibilisierten Personen.

Eine weitere Vorgehensweise gegen oberflächige Bakterienausbreitungen stellt die Einarbeitung antimikrobiell wirkender Substanzen in eine Matrix dar.

30 Daneben stellt auch die Vermeidung von Algenbewuchs auf Oberflächen eine immer bedeutsamere Herausforderung dar, da inzwischen viele Aussenflächen von Gebäuden mit

Kunststoffverkleidungen ausgestattet sind, die besonders leicht veralgeln. Neben dem unerwünschten optischen Eindruck kann unter Umständen auch die Funktion entsprechender Bauteile vermindert werden. In diesem Zusammenhang ist z.B. an eine Veralgung von photovoltaisch funktionalen Flächen zu denken.

5

Eine weitere Form der mikrobiellen Verunreinigung, für die es bis heute ebenfalls keine technisch zufriedenstellende Lösung gibt, ist der Befall von Oberflächen mit Pilzen. So stellt z.B. der Befall von Fugen und Wänden in Feuchträumen mit *Aspergillus niger* neben dem beeinträchtigten optischen auch einen ernstzunehmenden gesundheitsrelevanten Aspekt dar, da  
10 viele Menschen auf die von den Pilzen abgegebenen Stoffe allergisch reagieren, was bis hin zu schweren chronischen Atemwegserkrankungen führen kann.

Im Bereich der Seefahrt stellt das Fouling der Schiffsrümpfe eine ökonomisch relevante Einflußgröße dar, da der mit dem Bewuchs verbundene erhöhte Strömungswiderstand der  
15 Schiffe einen deutlichen Mehrverbrauch an Kraftstoff zur Folge hat. Bis heute begegnet man solchen Problemen allgemein mit der Einarbeitung giftiger Schwermetalle oder anderer niedermolekularer Biozide in Antifoulingbeschichtungen, um die beschriebenen Probleme abzumildern. Zu diesem Zweck nimmt man die schädlichen Nebenwirkungen solcher Beschichtungen in Kauf, was sich aber angesichts der gestiegenen ökologischen Sensibilität der  
20 Gesellschaft als zunehmend problematisch herausstellt.

So offenbart z. B. US-PS 4 532 269 ein Terpolymer aus Butylmethacrylat, Tributylzinnmethacrylat und tert.-Butylaminoethylmethacrylat. Dieses Copolymer wird als antimikrobieller Schiffsanstrich verwendet, wobei das hydrophile tert.-Butylaminoethylmethacrylat die langsame  
25 Erosion des Polymers fördert und so das hochtoxische Tributylzinnmethacrylat als antimikrobiellen Wirkstoff freisetzt.

In diesen Anwendungen ist das mit Aminomethacrylaten hergestellte Copolymer nur Matrix oder Trägersubstanz für zugesetzte mikrobizide Wirkstoffe, die aus dem Trägerstoff diffun-  
30 dieren oder migrieren können. Polymere dieser Art verlieren mehr oder weniger schnell ihre Wirkung, wenn an der Oberfläche die notwendige „minimale inhibitorische Konzentration,,

(MIK) nicht mehr erreicht wird.

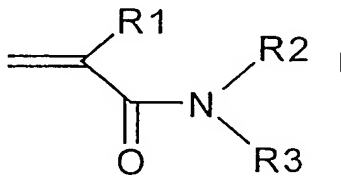
Aus der europäischen Patentanmeldungen 0 862 858 ist weiterhin bekannt, daß Copolymere von tert.-Butylaminoethylmethacrylat, einem Methacrylsäureester mit sekundärer Aminofunktion, inhärent mikrobizide Eigenschaften besitzen. Um unerwünschten Anpassungsvorgängen der mikrobiellen Lebensformen, gerade auch in Anbetracht der aus der Antibiotikaforschung bekannten Resistenzentwicklungen von Keimen, wirksam entgegenzutreten, müssen auch zukünftig Systeme auf Basis neuartiger Zusammensetzungen und verbesserter Wirksamkeit entwickelt werden.

10

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neuartige, antimikrobiell wirksame Polymere, z. B. als Beschichtungen zu entwickeln. Diese sollen die Ansiedelung und Verbreitung von Bakterien, Algen und Pilzen auf Oberflächen wirksam verhindern.

15 Es wurde nun überraschend gefunden, daß durch Beschichtungen, die antimikrobielle Polymere enthalten, Oberflächen so ausgestattet werden können, daß eine antimikrobielle Wirkung dieser Oberflächen dauerhaft, und gegen Lösemittel und physikalische Beanspruchungen widerstandsfähig, erzeugt werden kann. Diese Beschichtungen enthalten keine niedermolekularen Biozide, was eine Migration ökologisch problematischer Stoffe über den  
20 gesamten Nutzungszeitraum hinweg effektiv ausschließt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher antimikrobielle Polymere, erhältlich durch Polymerisation eines Monomeren der Formel I:



25

mit

$R^1 = -H$  oder  $-CH_3$

$R^2$  = verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder -H

$R^3$  = verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder -H.

5

Bevorzugt werden als Monomere der Formel I Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid, Methacrylsäureisopropylamid, Acrylsäure-tert.-butylamid, N,N-Dimethylacrylamid oder N-Isopropylacrylamid eingesetzt.

10 Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung dieser antimikrobiellen Polymere durch chemisch, thermisch oder strahlenchemisch induzierte radikalische Polymerisation von Monomeren der Formel I, optional mit mindestens einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren.

15 Als weitere aliphatisch ungesättigte Monomere können Acrylsäure- oder Methacrylsäureverbindungen, wie z. B. Methylmethacrylat, Methylacrylat, Methacrylsäure-tert.-butylester, Acrylsäure-tert.-butylester, Methacrylsäurebutylester, Acrylsäurebutylester, Ethylmethacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäurepropylester, Methacrylsäureisopropylester, Methacrylsäurepropylester, Acrylsäurepropylester sowie Acrylsäureisopropylester eingesetzt  
20 werden.

Das Verfahren kann zur Herstellung der verschiedenen, im weiteren noch beschriebenen Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Polymere oder Copolymere durchgeführt werden.

25 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind antimikrobielle Polymerblends, die die o. g. Polymeren von Monomeren der Formel I und mindestens ein weiteres Polymer enthalten. Optional werden die antimikrobiellen Polymere durch Polymerisation von Monomeren der Formel I mit mindestens einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren hergestellt. Als weitere aliphatisch ungesättigte Monomere können die bereits genannten Acrylsäure- oder  
30 Methacrylsäureverbindungen eingesetzt werden. Das weitere Polymer in Polymerblend hat in der Regel keine antimikrobielle Wirkung.

Die Herstellung der antimikrobiell wirksamen Polymerblends kann prinzipiell durch alle in der Technik bekannten Verfahren, wie sie z. B. in „H. G.-Elias, Makromoleküle, Bd. 2, 5. Auflage, S. 620 ff.“, ausführlich beschrieben werden, durchgeführt werden. So werden z. B. beim Schmelzmischen zweier vorgebildeter Polymere die als Granulat oder Pulver vorliegenden Polymere auf Walzenstühlen, in Knetern oder mit Extrudern vermischt. Bei Thermoplasten wird  
5 Polymere auf Walzenstühlen, in Knetern oder mit Extrudern vermischt. Bei Thermoplasten wird dazu über die Glas- bzw. Schmelztemperaturen erwärmt. Beim Lösungsmischen geht man von unabhängig hergestellten Lösungen der beiden Polymeren im gleichen Lösungsmittel aus.

Als weiteres Polymer kann z. B. Polyurethane, Polyamide, Polyester und -ether,  
10 Polyetherblockamide, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polycarbonate, Polyorganosiloxane, Polyolefine, Polysulfone, Polyisopren, Poly-Chloropren, Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyterephthalate und/oder deren Copolymere eingesetzt werden.

Um eine ausreichende antimikrobielle Wirkung der Polymerblends zu erhalten, sollte das  
15 antimikrobielle Polymer im Polymerblend einen Anteil von 0,2 bis 70, bevorzugt 0,2 bis 30, besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% aufweisen.

Die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Polymere bzw. die entsprechenden Blends können als Beschichtung nach bekannten Methoden, wie Tauchen, Sprühen oder Streichen der  
20 Beschichtungsformulierung, auf einer Oberfläche aufgebracht werden. Als Lösemittelbestandteil der Beschichtungsformulierung haben sich Ethanol, Methanol, Wasser-Alkohol-Gemische, Methylethylketon, Diethylether, Dioxan, Hexan, Heptan, Benzol, Toluol, Chloroform, Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Acetonitril bewährt, doch sind auch andere Lösemittel verwendbar, sofern sie ein ausreichendes Lösevermögen für die Polymeren oder deren Blends  
25 sowie der gegebenenfalls weiteren Beschichtungsbestandteile aufweisen und die Substratoberflächen gut benetzen. Lösungen mit Feststoffanteilen von 3 bis 80 Gew.-%, beispielsweise mit etwa 10 Gew.-% haben sich in der Praxis bewährt und ergeben im allgemeinen in einem Durchgang zusammenhängende, die Substratoberfläche bedeckende Beschichtungen mit Schichtdicken, die mehr als 0.1 µm betragen können.

30 Weiterhin können die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Polymere bzw. die Polymerblends als Beschichtung auch als Schmelze, z. B. durch Coextrusion durch Tauchen, Aufsprühen oder

Lackieren auf die Substrate aufgebracht werden.

Desweiteren lassen sich die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Polymere bzw. Polymerblends auch als Additive und Komponenten für die Formulierung von Polymerblends, Farben, Lacken  
5 und Bioziden einsetzen.

Im Falle der Polymerblends ist eine besonders vorteilhafte Compoundierung durch die Extrusion, gegebenenfalls auch durch eine Coextrusion mit weiteren Polymeren möglich.

10 Werden erfindungsgemäße Polymere bzw. Polymerblends als Additiv oder Komponente in Farben, Lacken oder Bioziden verwendet, können geringere Konzentrationen z. B. im unteren Prozent- bzw. Promillebereich für eine antimikrobielle Wirkung ausreichend sein.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die Polymere durch  
15 Pfropfpolymerisation eines Substrats mit Monomeren der Formel I und optional mindestens einem aliphatisch ungesättigten Monomeren erhalten werden. Die Pfropfung des Substrats ermöglicht eine kovalente Anbindung des antimikrobiellen Polymers an das Substrat. Als Substrate können alle polymeren Materialien, wie die bereits genannten Kunststoffe, eingesetzt werden.

20

Die Oberflächen der Substrate können vor der Pfropfpolymerisation nach einer Reihe von Methoden aktiviert werden. Hier können alle Standardmethoden zur Aktivierung von polymeren Oberflächen zum Einsatz kommen; beispielsweise kann die Aktivierung des Substrats vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung, Coronabehandlung, Be-  
25 flammung, Ozonisierung, elektrische Entladung oder  $\gamma$ -Strahlung durchgeführt werden. Zweckmäßig werden die Oberflächen zuvor in bekannter Weise mittels eines Lösemittels von Ölen, Fetten oder anderen Verunreinigungen befreit.

Die Aktivierung der Substrate kann durch UV-Strahlung im Wellenlängenbereich 170-400 nm,  
30 bevorzugt 170-250 nm erfolgen. Eine geeignete Strahlenquelle ist z. B. ein UV-Excimer-Gerät HERAEUS Noblelight, Hanau, Deutschland. Aber auch Quecksilberdampflampen eignen sich

zur Substrataktivierung, sofern sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeit beträgt im allgemeinen 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten.

- 5 Die Aktivierung des Substrats vor der Pffropfpolymerisation mit UV-Strahlung kann weiterhin mit einem zusätzlichen Photosensibilisator erfolgen. Hierzu wird der Photosensibilisator, wie z. B. Benzophenon auf die Substratoberfläche aufgebracht und bestrahlt. Dies kann ebenfalls mit einer Quecksilberdampfampe mit Expositionszeiten von 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten, erfolgen.

10

- Die Aktivierung kann erfindungsgemäß auch durch Plasmabehandlung mittels eines RF- oder Mikrowellenplasma (Hexagon, Fa. Technics Plasma, 85551 Kirchheim, Deutschland) in Luft, Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre erreicht werden. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 2 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 5 Sekunden bis 10 Minuten. Der Energieeintrag liegt bei Laborgeräten zwischen 100 und 500 W, vorzugsweise zwischen 200 und 300 W.

15

- Weiterhin lassen sich auch Corona-Geräte (Fa. SOFTAL, Hamburg, Deutschland) zur Aktivierung verwenden. Die Expositionszeiten betragen in diesem Falle in der Regel 1 bis 10 Minuten, vorzugsweise 1 bis 60 Sekunden.

20

Die Aktivierung durch elektrische Entladung, Elektronen- oder  $\gamma$ -Strahlen (z. B. aus einer Kobalt-60-Quelle) sowie die Ozonisierung ermöglicht kurze Expositionszeiten, die im allgemeinen 0.1 bis 60 Sekunden betragen.

25

- Eine Beflammung von Substrat-Oberflächen führt ebenfalls zu deren Aktivierung. Geeignete Geräte, insbesondere solche mit einer Barriere-Flammfront, lassen sich auf einfache Weise bauen oder beispielsweise beziehen von der Fa. ARCOTEC, 71297 Mönsheim, Deutschland. Sie können mit Kohlenwasserstoffen oder Wasserstoff als Brenngas betrieben werden. In jedem Fall muß eine schädliche Überhitzung des Substrats vermieden werden, was durch innigen Kontakt mit einer gekühlten Metallfläche auf der von der Beflammungsseite abgewandten

30



Substratoberfläche leicht erreicht wird. Die Aktivierung durch Beflammung ist dementsprechend auf verhältnismäßig dünne, flächige Substrate beschränkt. Die Expositionszeiten belaufen sich im allgemeinen auf 0.1 Sekunde bis 1 Minute, vorzugsweise 0.5 bis 2 Sekunden, wobei es sich ausnahmslos um nicht leuchtende Flammen handelt und die Abstände der Substratoberflächen zur äußeren Flammenfront 0.2 bis 5 cm, vorzugsweise 0.5 bis 2 cm betragen.

Die Propfpolymerisation der auf die aktivierten Oberflächen aufgetragenen Monomeren kann zweckmäßig durch Strahlen im kurzwelligen Segment des sichtbaren Bereiches oder im langwelligen Segment des UV-Bereiches der elektromagnetischen Strahlung initiiert werden. Gut geeignet ist z. B. die Strahlung eines UV-Excimers der Wellenlängen 250 bis 500 nm, vorzugsweise von 290 bis 320 nm. Auch hier sind Quecksilberdampf lampen geeignet, sofern sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 10 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 2 bis 15 Minuten.

Als Initiatoren lassen sich bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere u. a. Azonitrile, Alkylperoxide, Hydroperoxide, Acylperoxide, Peroxoketone, Perester, Peroxocarbonate, Peroxodisulfat, Persulfat und alle üblichen Photoinitiatoren wie z. B. Acetophenone,  $\alpha$ -Hydroxyketone, Dimethylketale und Benzophenon verwenden. Die Polymerisationsinitiation kann weiterhin auch thermisch oder wie bereits ausgeführt, durch elektromagnetische Strahlung, wie z. B. UV-Licht oder  $\gamma$ -Strahlung erfolgen.

20

### **Verwendung der Polymere bzw. der Polymerblends**

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung der erfindungsgemäßen antimikrobiellen Polymere bzw. Polymerblends zur Herstellung von antimikrobiell wirksamen Erzeugnissen. Solche Erzeugnisse basieren vorzugsweise auf Polyamiden, Polyurethanen, Polyetherblockamiden, Polyesteramiden oder -imiden, PVC, Polyolefinen, Silikonen, Polysiloxanen, Polymethacrylat oder Polyterephthalaten, Metallen, Gläsern und Keramiken, die mit erfindungsgemäßen Polymeren bzw. Blends beschichtete Oberflächen aufweisen.

Antimikrobiell wirksame Erzeugnisse dieser Art sind beispielsweise Maschinenteile für die Lebensmittelverarbeitung, Bauteile von Klimaanlage, beschichtete Rohre, Halbzeuge,

Bedachungen, Badezimmer- und Toilettenartikel, Küchenartikel, Komponenten von Sanitäreinrichtungen, Komponenten von Tierkäfigen und -behausungen, Spielwaren, Komponenten in Wassersystemen, Lebensmittelverpackungen, Bedienelemente (Touch Panel) von Geräten und Kontaktlinsen.

5

Die erfindungsgemäßen Polymere oder Blends können überall verwendet werden, wo es auf möglichst bakterienfreie, algen- und pilzfreie, d.h. mikrobizide Oberflächen oder Oberflächen mit Antihafteigenschaften ankommt. Verwendungsbeispiele für die erfindungsgemäßen Polymere oder Polymerblends, z. B. als Beschichtung eines Substrats finden sich in den  
10 folgenden Bereichen:

- Marine: Schiffsrümpfe, Hafenanlagen, Bojen, Bohrplattformen, Ballastwassertanks
- Haus: Bedachungen, Keller, Wände, Fassaden, Gewächshäuser, Sonnenschutz, Gar-  
tenzäune, Holzschutz, Zeltplanen, textiles Gewebe
- 15 - Sanitär: Öffentliche Toiletten, Badezimmer, Duschvorhänge, Toilettenartikel, Schwimmbad, Sauna, Fugen, Dichtmassen
- Lebensmittel: Maschinen, Küche, Küchenartikel, Schwämme, Spielwaren, Lebens-  
mittelverpackungen, Milchverarbeitung, Trinkwassersysteme, Kosmetik
- Maschinenteile: Klimaanlage, Ionentauscher, Brauchwasser, Solaranlagen, Wärme-  
20 tauscher, Bioreaktoren, Membranen
- Medizintechnik: Kontaktlinsen, Windeln, Membranen, Implantate, Katheter, Schläuche, Abdeckfolien, chirurgische Bestecke
- Gebrauchsgegenstände: Autositze, Kleidung (Strümpfe, Sportbekleidung) , Kranken-  
hauseinrichtungen, Türgriffe, Telefonhörer, Öffentliche Verkehrsmittel, Tierkäfige,  
25 Registriertassen, Teppichboden, Tapeten, Telefonhörer, Handläufe von Treppen, Tür- und Fenstergriffe sowie Haltegurte und -griffe in öffentlichen Verkehrsmitteln
- Hygieneerzeugnisse: Zahnbürsten, Toilettensitze, Kämme und Verpackungsmaterialien

Die Polymere oder Polymerblends können auch in Form von Lacken, Schutzanstrichen oder  
30 Beschichtungen verwendet werden. Hier bietet es sich an, bestehende Lacksysteme wie z. B. Acryllacke zu verwenden.

Die Polymere bzw. Polymerblends können ebenfalls als Lackadditiv im maritimen Bereich, insbesondere bei der Vermeidung von Seepockenlarven auf Schiffsrümpfen, allgemein als Additiv in einem Antifoulinganstrich, hier insbesondere in salzhaltigen Seewasser verwendet werden.

- 5 Daneben können die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Polymere bzw. Polymerblends Anwendung als Additive in der Formulierung kosmetischer Erzeugnisse, wie z.B. für Pasten und Salben, finden. Hier kann der Anteil an erfindungsgemäßen Polymeren bzw. Polymerblends, je nach Wirksamkeit des Polymeren und der Formulierung bis in den unteren Prozent- bzw. Promillebereich abgesenkt werden.

10

Weiterhin finden die erfindungsgemäßen Polymere bzw. Polymerblends als Biofoulinginhibitor, insbesondere in Kühlkreisläufen, Verwendung. Zur Vermeidung von Schäden an Kühlkreisläufen durch Algen- oder Bakterienbefall müssen diese häufig gereinigt bzw. entsprechend überdimensioniert gebaut werden. Die Zugabe von mikrobiziden Substanzen wie

15 Formalin ist bei offenen Kühlsystemen, wie sie bei Kraftwerken oder chemischen Anlagen üblich sind, nicht möglich.

Andere mikrobizide Substanzen sind oft stark korrosiv oder schaubildend, was einen Einsatz in solchen Systemen verhindert.

20

Dagegen ist möglich, erfindungsgemäße Polymere oder deren Blends mit den genannten weiteren Polymeren in fein dispergierter Form in das Brauchwasser einzuspeisen. Die Bakterien werden an den antimikrobiellen Polymeren abgetötet und falls erforderlich, durch Abfiltrieren des dispergierten Polymeren/Blends aus dem System entfernt. Eine Ablagerung von Bakterien

25 oder Algen an Anlagenteilen kann so wirksam verhindert werden.

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind daher Verfahren zur Entkeimung von Kühlwasserströmen, bei dem dem Kühlwasser antinukrobielle Polymere oder deren Polymerblends in dispergierter Form zugesetzt werden.

30

Die dispergierte Form der Polymere bzw. deren Blends kann im Herstellungsverfahren selbst

z. B. durch Emulsionspolymerisation, Fällungs- oder Suspensionspolymerisation oder nachträglich durch Vermahlen z. B. in einer Strahlmühle erhalten werden. Bevorzugt werden die so gewonnenen Partikel in einer Größenverteilung von 0,001 bis 3 mm (als Kugeldurchmesser) eingesetzt, so dass einerseits eine große Oberfläche zur Abtötung der Bakterien oder Algen zur Verfügung steht, andererseits da wo erforderlich, die Abtrennung vom Kühlwasser z. B. durch Filtrieren einfach möglich ist. Das Verfahren kann z. B. so ausgeübt werden, das kontinuierlich ein Teil (5-10 %) der eingesetzten Polymere/Blends aus dem System entfernt und durch eine entsprechende Menge an frischem Material ersetzt wird. Alternativ kann unter Kontrolle der Keimzahl des Wassers bei Bedarf weiteres antimikrobielles Copolymer/Blend zugegeben werden. Als Einsatzmenge genügen – je nach Wasserqualität – 0,1-100 g antimikrobielles Polymer bzw. deren Blends pro m<sup>3</sup> Kühlwasser.

Zur weiteren Beschreibung der vorliegenden Erfindung werden die folgenden Beispiele gegeben, die die Erfindung weiter erläutern, nicht aber ihren Umfang begrenzen sollen, wie er in den Patentansprüchen dargelegt ist.

#### **Beispiel 1:**

12 g Acrylsäure-tert.-butylamid (Fa. Aldrich) und 90 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,23 g Azobisisobutyronitril gelöst in 6 ml Ethylmethyleketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrückstand mit 20 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. 2 g des Produktes werden in 10 g Tetrahydrofuran gelöst und mit einem 100 Mikrometer Rakel auf eine 0,5 cm dicke und 2 mal 2 cm große Aluminiumplatte aufgetragen. Die Platte wird im Anschluß bei 50 °C für 24 Stunden getrocknet.

#### **Beispiel 1a:**

Die Aluminiumplatte aus Beispiel 1 wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus

enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 3 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit hat die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  Keime pro ml abgenommen.

5 Beispiel 1b:

Die Aluminiumplatte aus Beispiel 1 wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 6 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf  
10 dieser Zeit hat die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  Keime pro ml abgenommen.

Beispiel 2:

12 g Isopropylmethacrylamid (Fa. Aldrich) und 90 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,23 g  
15 Azobisisobutyronitril gelöst in 6 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l n-Hexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 20 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für  
20 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. 2 g des Produktes werden in 10 g Tetrahydrofuran gelöst und mit einem 100 Mikrometer Rakel auf eine 0,5 cm dicke und 2 mal 2 cm große Aluminiumplatte aufgetragen. Nach einer Kontaktzeit von 6 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit hat die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  Keime pro ml abgenommen.

25

Beispiel 2a:

Die Aluminiumplatte aus Beispiel 2 wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 3 Stunden wird 1 ml der  
30 Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit hat die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  Keime pro ml abgenommen.

Beispiel 2b:

Die Aluminiumplatte aus Beispiel 2 wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 6 Stunden wird 1 ml der  
5 Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit hat die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  Keime pro ml abgenommen.

Beispiel 3:

12 g Acrylsäure-tert.-butylamid (Fa. Aldrich) und 90 ml Ethanol werden in einem  
10 Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,23 g Azobisisobutyronitril gelöst in 6 ml Ethylmethylether unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l n-Hexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrückstand mit 20 ml n-Hexan  
15 gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. 2 g des Produktes werden in 10 g Tetrahydrofuran gelöst und mit einem 100 Mikrometer Rakel auf eine 0,5 cm dicke und 2 mal 2 cm große Aluminiumplatte aufgetragen. Die Platte wird im Anschluß bei 50°C für 24 Stunden getrocknet.

20

Beispiel 3a:

Die Aluminiumplatte aus Beispiel 3 wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 4 Stunden wird 1 ml der  
25 Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit hat die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  Keime pro ml abgenommen.

Beispiel 3b:

Die Aluminiumplatte aus Beispiel 3 wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden  
30 eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 8 Stunden wird 1 ml der

Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit hat die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  Keime pro ml abgenommen.

**Beispiel 4:**

- 5 10 g des Polymeren aus Beispiel 1 werden auf 165 °C erhitzt. Anschließend vermischt man dieses erhitzte Polymer mit 3 g Polymethylmethacrylat (Fa. Aldrich), welches zuvor ebenfalls auf 165 °C erhitzt wurde. Die beiden Polymere werden inständig vermischt, auf eine Aluminiumplatte mit 0,5 cm Dicke und 2 mal 2 cm Größe aufgebracht und mit einer Rate von 20 °C pro Stunde bis auf Raumtemperatur abgekühlt.

10

**Beispiel 4a:**

- Die Aluminiumplatte aus Beispiel 4 wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 4 Stunden wird 1 ml der
- 15 Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit hat die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  Keime pro ml abgenommen.

**Beispiel 4b:**

- Die Aluminiumplatte aus Beispiel 4 wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden
- 20 eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 8 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit hat die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  Keime pro ml abgenommen.

25 **Beispiel 5:**

- 12 g Acrylsäure-tert.-butylamid (Fa. Aldrich) und 90 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,23 g Azobisisobutyronitril gelöst in 6 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf
- 30 dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 20 ml n-Hexan gespült,

um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. 6 g des Produktes werden in 32 g Di-isononylphthalat gelöst. Anschließend werden dieser Mischung 64 g Polyvinylchloridgranulat zugegeben, wobei die Mischung innig verrührt bis sie pastös wird. 20 g der erhaltenen Paste werden mit einem Rakel so auf eine Metallplatte aufgestrichen, daß sie eine Schichtdicke von 0,7 mm Dicke einstellt. Die Platte mit der daraufliegenden Paste wird dann für 2 Minuten auf 200 °C erhitzt, wobei die Paste geliert und eine Weich-PVC-Folie entsteht.

#### Beispiel 5a:

Ein 3 mal 3 cm großes Stück der Weich-PVC-Folie aus Beispiel 5 wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 3 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit hat die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  Keime pro ml abgenommen.

#### Beispiel 5b:

Ein 3 mal 3 cm großes Stück der Weich-PVC-Folie aus Beispiel 5 wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 6 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit hat die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  Keime pro ml abgenommen.

#### Beispiel 6:

12 g Acrylsäure-tert.-butylamid (Fa. Aldrich) und 90 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,23 g Azobisisobutyronitril gelöst in 6 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 20 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. 2 g des Produktes werden in 32 g Di-



isononylphthalat gelöst. Anschließend werden dieser Mischung 64 g Polyvinylchloridgranulat zugegeben, wobei die Mischung innig verrührt bis sie pastös wird. 20 g der erhaltenen Paste werden mit einem Rakel so auf eine Metallplatte aufgestrichen, daß sie eine Schichtdicke von 0,7 mm Dicke einstellt. Die Platte mit der daraufliegenden Paste wird dann für 2 Minuten auf 200° C erhitzt, wobei die Paste geliert und eine Weich-PVC-Folie entsteht.

#### Beispiel 6a:

Ein 3 mal 3 cm großes Stück der Weich-PVC-Folie aus Beispiel 6 wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 3 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  abgefallen.

#### Beispiel 6b:

Ein 3 mal 3 cm großes Stück der Weich-PVC-Folie aus Beispiel 6 wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 6 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^5$  abgefallen.

#### Beispiel 7:

12 g Isopropylmethacrylamid (Fa. Aldrich) und 90 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,23 g Azobisisobutyronitril gelöst in 6 ml Ethylmethyleketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l n-Hexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 20 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. 2 g des Produktes werden in 32 g Di-isononylphthalat gelöst. Anschließend werden dieser Mischung 64 g Polyvinylchloridgranulat zugegeben, wobei die Mischung innig verrührt bis sie pastös wird. 20 g der erhaltenen Paste

werden mit einem Rakel so auf eine Metallplatte aufgestrichen, daß sieh eine Schichtdicke von 0,7 mm Dicke einstellt. Die Platte mit der daraufliegenden Paste wird dann für 2 Minuten auf 200 °C erhitzt, wobei die Paste geliert und eine Weich-PVC-Folie entsteht..

5 Beispiel 7a:

Ein 3 mal 3 cm großes Stück der Weich-PVC-Folie aus Beispiel 7 wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 3 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die  
10 Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  abgefallen.

Beispiel 7b:

Ein 3 mal 3 cm großes Stück der Weich-PVC-Folie aus Beispiel 7 wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa enthält  
15 und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 6 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^5$  abgefallen.

Beispiel 8:

20 12 g Acrylsäure-tert.-butylamid (Fa. Aldrich) und 90 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,23 g Azobisisobutyronitril gelöst in 6 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt  
25 ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 20 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. 5 g des Produktes werden in 95 g eines Acryllacks mit der Bezeichnung Rowacryl G-31293 der Firma ROWA eingerührt.

30 Beispiel 8a:

Mittels eines Pinsels wird eine 5 mal 5 cm große Aluminiumplatte mit dem so behandelten

Acryllack aus Beispiel 8 bestrichen und im Anschluß im Trockenschrank bei 35° C für die Dauer von 24 Stunden getrocknet. Diese Aluminiumplatte wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 3 Stunden wird 1 ml der  
5 Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  abgefallen.

#### Beispiel 8b:

Mittels eines Pinsels wird eine 5 mal 5 cm große Aluminiumplatte mit dem so behandelten  
10 Acryllack aus Beispiel 8 bestrichen und im Anschluß im Trockenschrank bei 35° C für die Dauer von 24 Stunden getrocknet. Diese Aluminiumplatte wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 6 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf  
15 dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  abgefallen.

#### Beispiel 9:

12 g Isopropylmethacrylamid (Fa. Aldrich) und 90 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,23 g  
20 Azobisisobutyronitril gelöst in 6 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l n-Hexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 20 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für  
25 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. 2 g des Produktes werden in 98 g eines Acryllacks mit der Bezeichnung Rowacryl G-31293 der Firma ROWA eingerührt.

#### Beispiel 9a:

Mittels eines Pinsels wird eine 5 mal 5 cm große Aluminiumplatte mit dem so behandelten  
30 Acryllack aus Beispiel 9 bestrichen und im Anschluß im Trockenschrank bei 35 °C für die Dauer von 24 Stunden getrocknet. Diese Aluminiumplatte wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben

auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 3 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  abgefallen.

5

Beispiel 9b:

Mittels eines Pinsels wird eine 5 mal 5 cm große Aluminiumplatte mit dem so behandelten Acryllack aus Beispiel 9 bestrichen und im Anschluß im Trockenschrank bei 35 ° C für die Dauer von 24 Stunden getrocknet. Diese Aluminiumplatte wird mit ihrer beschichteten Seite  
10 nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 6 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^5$  abgefallen.

15 Beispiel 10:

12 g Acrylsäure-tert.-butylamid (Fa. Aldrich) und 90 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,23 g Azobisisobutyronitril gelöst in 6 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf  
20 dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 20 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. 5 g des Produktes werden in 95 g Plextol D 510 der Firma PolymerLatex, einer wäßrigen Dispersion eines Methacrylsäureester-/Acrylsäureester-  
25 Copolymerisates, eingerührt.

Beispiel 10a:

Mittels eines Pinsels wird eine 5 mal 5 cm große Aluminiumplatte mit der so behandelten Dispersion aus Beispiel 10 bestrichen und im Anschluß im Trockenschrank bei 35 °C für die  
30 Dauer von 24 Stunden getrocknet. Diese Aluminiumplatte wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von

Staphylococcus aureus enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 3 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  abgefallen.

5 Beispiel 10b:

Mittels eines Pinsels wird eine 5 mal 5 cm große Aluminiumplatte mit der so behandelten Dispersion aus Beispiel 10 bestrichen und im Anschluß im Trockenschrank bei 35 °C für die Dauer von 24 Stunden getrocknet. Diese Aluminiumplatte wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von  
10 Pseudomonas aeruginosa enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 6 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^5$  abgefallen.

Beispiel 11:

15 12 g Isopropylmethacrylamid (Fa. Aldrich) und 90 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,23 g Azobisisobutyronitril gelöst in 6 ml Ethylmethyleketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l n-Hexan eingerührt, wobei das polymere  
20 Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 20 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. 2 g des Produktes werden in 98 g Plextol D 510 der Firma PolymerLatex, einer wäßrigen Dispersion eines Methacrylsäureester-/Acrylsäureester-Copolymerisates, eingerührt.

25

Beispiel 11a:

Mittels eines Pinsels wird eine 5 mal 5 cm große Aluminiumplatte mit der so behandelten Dispersion aus Beispiel 11 bestrichen und im Anschluß im Trockenschrank bei 35 °C für die Dauer von 24 Stunden getrocknet. Diese Aluminiumplatte wird mit ihrer beschichteten Seite  
30 nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 3 Stunden wird 1 ml

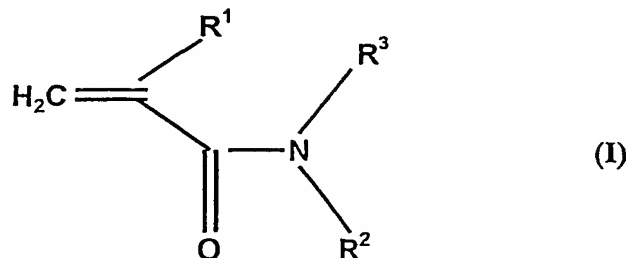
der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^5$  abgefallen.

Beispiel 11b:

- 5 Mittels eines Pinsels wird eine 5 mal 5 cm große Aluminiumplatte mit der so behandelten Dispersion aus Beispiel 11 bestrichen und im Anschluß im Trockenschrank bei 35 °C für die Dauer von 24 Stunden getrocknet. Diese Aluminiumplatte wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 6 Stunden wird 1
- 10 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^5$  abgefallen.

**Patentansprüche:**

1. Antimikrobielle Polymere, erhältlich durch Polymerisation eines Monomeren der Formel I



mit

$R^1 = -H$  oder  $-CH_3$

$R^2 = H$ , verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und

$R^3 = H$ , verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen.

2. Antimikrobielle Polymere nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Monomer der Formel I Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid, Methacrylsäureisopropylamid, Acrylsäure-tert.-butylamid, N,N-Dimethylacrylamid oder N-Isopropylacrylamid, eingesetzt werden.

3. Antimikrobielles Polymer nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Polymerisation der Monomeren der Formel I mit zusätzlich mindestens einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren durchgeführt wird.

4. Antimikrobielles Polymer nach Anspruch 3,

dadurch gekennzeichnet,

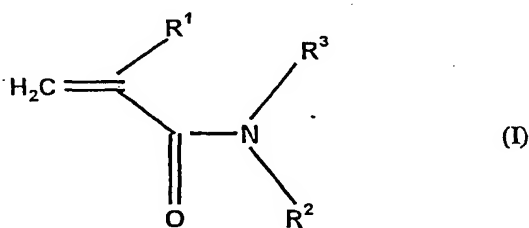
dass die aliphatisch ungesättigten Monomere Methacrylsäureverbindungen sind.

5. Antimikrobielles Polymer nach Anspruch 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die aliphatisch ungesättigten Monomere Acrylsäureverbindungen sind.

5 6. Antimikrobielles Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Polymerisation als Pfropfpolymerisation eines Substrats durchgeführt wird.

10 7. Antimikrobielles Polymer nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung, Coronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung oder  $\gamma$ -Strahlung aktiviert wird.

15 8. Antimikrobielle Polymerblends, enthaltend ein antimikrobielles Polymer erhältlich durch Polymerisation eines Monomeren der Formel I



mit

20  $R^1 = -H$  oder  $-CH_3$   
 $R^2 = H$ , verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und  
 $R^3 = H$ , verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen

25 und mindestens ein weiteres Polymer.

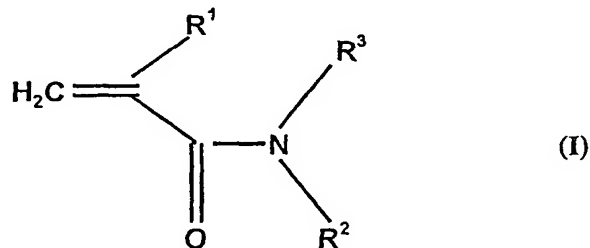
9. Antimikrobielle Polymerblends nach Anspruch 8,



dadurch gekennzeichnet,

dass die Polymerisation der Monomeren der Formel I mit zusätzlich mindestens einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren durchgeführt wird.

- 5 10. Antimikrobieller Polymerblend nach Anspruch 8 oder 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das antimikrobielle Polymer einen Anteil von 0,2 bis 70 Gew.-% im Polymerblend aufweist.
- 10 11. Antimikrobieller Polymerblend nach einem der Ansprüche 8 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als weiteres Polymer Polyurethane, Polyamide, Polyester und -ether,  
Polyetherblockamide, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polycarbonate, Polyorganosiloxane,  
Polyolefine, Polysulfone, Polyisopren, Poly-Chloropren, Polyterephthalate,  
15 Polytetrafluorethylen (PTFE) und/oder deren Copolymere eingesetzt wird.
12. Verfahren zur Herstellung antimikrobieller Polymere,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass eine radikalische Polymerisation von Monomeren der Formel I



20

mit

$\text{R}^1 = -\text{H}$  oder  $-\text{CH}_3$

$\text{R}^2 = \text{H}$ , verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und

25

$\text{R}^3 = \text{H}$ , verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen

chemisch, thermisch oder strahlenchemisch induziert durchgeführt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 dass die Polymerisation der Monomeren der Formel I mit zusätzlich mindestens einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren durchgeführt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
10 dass die Polymerisation als Pfropfpolymerisation eines Substrats durchgeführt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung,  
15 Coronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung oder  $\gamma$ -Strahlung aktiviert wird.
16. Verwendung der antimikrobiellen Polymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur  
Herstellung von Erzeugnissen mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.  
20
17. Verwendung der antimikrobiellen Polymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur  
Herstellung von medizinischen Artikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem  
Polymer.
- 25 18. Verwendung der antimikrobiellen Polymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur  
Herstellung von Hygieneartikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.
19. Verwendung der antimikrobiellen Polymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 in Lacken,  
Schutzanstrichen und Beschichtungen.  
30
20. Verwendung der antimikrobiellen Polymerblends nach einem der Ansprüche 8 bis 11 zur

Herstellung von Erzeugnissen mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.

21. Verwendung der antimikrobiellen Polymerblends nach einem der Ansprüche 8 bis 11 zur  
Herstellung von medizinischen Artikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem  
5 Polymer.
22. Verwendung der antimikrobiellen Polymerblends nach einem der Ansprüche 8 bis 11 zur  
Herstellung von Hygieneartikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.
- 10 23. Verwendung der antimikrobiellen Polymerblends nach einem der Ansprüche 8 bis 11 in  
Lacken, Schutzanstrichen und Beschichtungen.
24. Verfahren zur Entkeimung von Kühlwasserströmen,  
dadurch gekennzeichnet,  
15 dass dem Kühlwasser antimikrobielle Polymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 in  
dispergierter Form zugesetzt werden.
25. Verfahren zur Entkeimung von Kühlwasserströmen,  
dadurch gekennzeichnet,  
20 dass dem Kühlwasser antimikrobielle Polymerblends gemäß den Ansprüchen 8 bis 11 in  
dispergierter Form zugesetzt werden.